

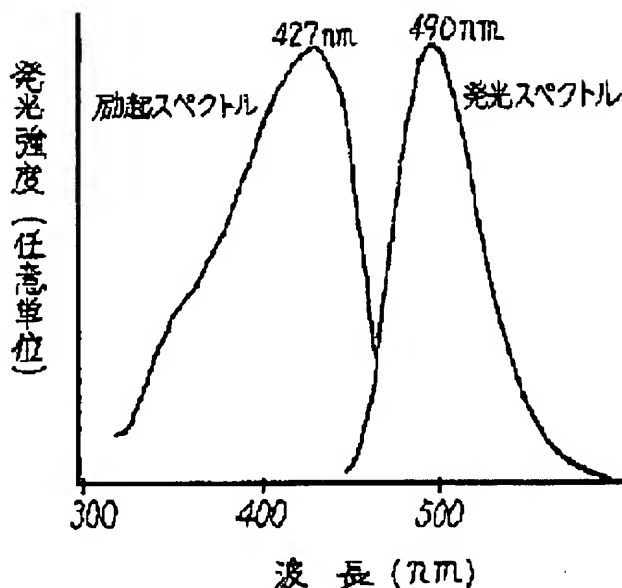
# PHOSPHORESCENT MATERIAL CAPABLE OF BEING EXCITED WITH VISIBLE LIGHT AND ITS PRODUCTION

**Patent number:** JP2000144129  
**Publication date:** 2000-05-26  
**Inventor:** AKIYAMA MORIHITO; JO YUKIO; NONAKA KAZUHIRO; WATANABE TADAHIKO; YAMADA NORIYUKI  
**Applicant:** AGENCY IND SCIENCE TECHN  
**Classification:**  
- **International:** C09K11/64  
- **European:**  
**Application number:** JP19980332056 19981106  
**Priority number(s):** JP19980332056 19981106

Report a data error here

## Abstract of JP2000144129

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an excellent phosphorescent material having high brightness and afterglow for a long time, capable of being excited with visible light, and capable of resisting to outdoor employment for a long period. **SOLUTION:** This phosphorescent material is obtained by adding Eu as an activator and at least one element selected from Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ta, W, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu as a coactivator to a compound of the formula:  $MA_14O_7$  (M is at least one metal element selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr and Ba) as a matrix material. The phosphorescent material can be excited with visible light, has higher luminance than commercial products, and exhibits superafterglow.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-144129

(P2000-144129A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 K 11/64

識別記号

CPB

F I

C 0 9 K 11/64

テマコード (参考)

CPB

4 H 0 0 1

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平10-332056

(22) 出願日

平成10年11月6日 (1998.11.6)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 秋山 守人

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工業技術院九州工業技術研究所内

(72) 発明者 徐 超男

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工業技術院九州工業技術研究所内

(74) 指定代理人 220100014

工業技術院九州工業技術研究所長

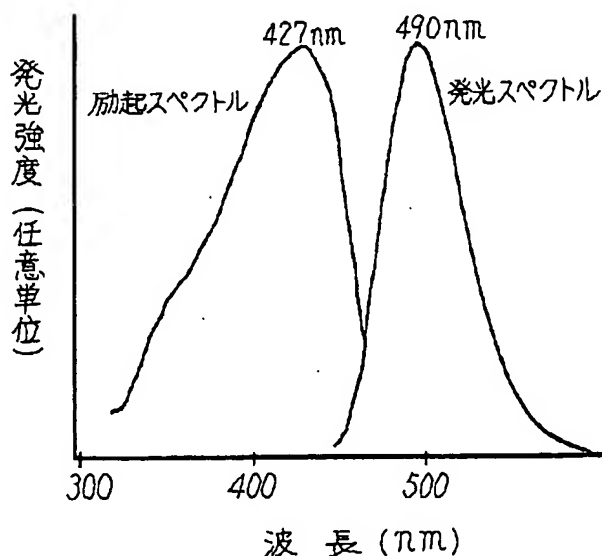
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視光で励起される蓄光性蛍光体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 長時間の残光性と高輝度を有し、可視光で励起させることが可能であり、かつ長期にわたり屋外での使用にも耐えうる、優れた蓄光性蛍光体を提供する。

【解決手段】  $MAI_4O_7$  で表される化合物 (但し、MはMg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素) を母体材料とし、賦活剤としてEuを添加し、さらに共賦活剤としてTi, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ta, W, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる少なくとも1つ以上の元素を添加することにより構成する。この蓄光性蛍光体は、可視光で励起でき、市販品より高い輝度を有し、超残光性を示す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $MAI_4O_7$  で表される化合物（但し、MはMg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素）を母体材料とし、賦活剤としてEuをMで表す金属元素に対して0.0001mol%以上20mol%以下添加し、さらに共賦活剤としてTi, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ta, W, Biの遷移金属、および、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの希土類のうちの少なくとも1つ以上の元素を、Mで表す金属元素に対して0.0001mol%以上20mol%以下添加したことを特徴とする可視光で励起される蓄光性蛍光体。

【請求項2】  $SrAl_4O_7$  で表される化合物を母体材料とし、賦活剤としてEuをSrに対して0.0001mol%以上20mol%以下添加し、さらに共賦活剤としてDyをSrに対して0.0001mol%以上20mol%以下添加したことを特徴とする可視光で励起される蓄光性蛍光体。

【請求項3】  $CaAl_4O_7$  で表される化合物を母体材料とし、賦活剤としてEuをCaに対して0.0001mol%以上20mol%以下添加し、さらに共賦活剤としてNbとDyのうちの少なくとも1つ以上をCaに対して0.0001mol%以上10mol%以下添加したことを特徴とする可視光で励起される蓄光性蛍光体。

【請求項4】  $MAI_4O_7$  で表される化合物（但し、MはMg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素）を母体材料とし、賦活剤としてEuをMで表す金属元素に対して0.0001mol%以上20mol%以下添加すると共に、共賦活剤としてTi, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ta, W, Biの遷移金属、および、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの希土類のうちの少なくとも1つ以上の元素を、Mで表す金属元素に対して0.0001mol%以上20mol%以下添加して混合した後、還元雰囲気中において800～1700℃で焼成することを特徴とする可視光で励起される蓄光性蛍光体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可視光で励起され、極めて長時間の残光性と高輝度を有する新規な蓄光性蛍光体およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、蓄光性蛍光体としては、 $CaS:Bi$ や、 $ZnS:Cu$ などの硫化物蛍光体が良く知られている。しかし、これらの硫化物蛍光体は化学的に不安定であり、耐光性にも劣るなどの実用面での問題点が多

く、屋外での使用は困難である。そこで、 $SrAl_2O_3:Eu, Dy$ や、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ 、あるいは、 $CaAl_2O_3:Eu, Nd$ などの酸化物蓄光性蛍光体が開発され、化学的安定性や耐光性に対しては大きく改善された。しかし、これらの蓄光性蛍光体は、高エネルギーの紫外線によって励起される必要性があり、太陽光の多くを占める可視光では励起されにくいという問題がある。また、蓄光性蛍光体の使用領域を拡大するためには、更なる長時間の残光性と、高輝度が求められているのが現状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、市販の酸化物系蓄光性蛍光体に比べて、遥かに長時間の残光性と高輝度を有し、しかもエネルギーの低い可視光で励起させることが可能であり、かつ長期にわたり屋外での使用にも耐えうる耐光性を有する、優れた蓄光性蛍光体およびその製造方法の提供を目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明の蓄光性蛍光体は、 $MAI_4O_7$  で表される化合物（但し、MはMg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素）を母体材料とし、賦活剤として、EuをMで表す金属元素に対して0.0001mol%以上20mol%以下、より好ましくは10mol%以下添加し、さらに共賦活剤として、Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ta, W, Biの遷移金属、および、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの希土類のうちの少なくとも1つ以上の元素を、Mで表す金属元素に対して、0.0001mol%以上20mol%以下添加したことを特徴とするものである。

【0005】上記蓄光性蛍光体は、 $SrAl_4O_7$  で表される化合物を母体材料とし、賦活剤としてEuを添加する場合、共賦活剤としてはDyが好適であり、この場合、賦活剤としてのEuは0.01mol%以上1mol%以下添加し、共賦活剤のDyは0.01mol%以上1mol%以下添加するのがより好適である。また、 $CaAl_4O_7$  で表される化合物を母体材料とし、賦活剤としてEuを添加する場合には、共賦活剤としてはNbまたはDyが好適であり、この場合、賦活剤としてのEuは0.01mol%以上1mol%以下添加し、共賦活剤のNbまたはDyは0.01mol%以上1mol%以下添加するのがより好適である。

【0006】さらに、本発明の蓄光性蛍光体の製造方法は、 $MAI_4O_7$  で表される化合物を母体材料とし、賦活剤としてEuをMで表す金属元素に対して0.0001mol%以上20mol%以下添加すると共に、共賦活剤としてTi, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ta, W, Biの遷移

金属、および、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの希土類のうちの少なくとも1つ以上の元素を、Mで表す金属元素に対して0.0001mol%以上20mol%以下添加して混合した後、還元雰囲気中において800~1700℃で焼成することを特徴とするものである。

【0007】上記製造方法において、 $\text{SrAl}_4\text{O}_7$ で表される化合物を母体材料とし、賦活剤としてEuを添加し、共賦活剤としてDyを添加する場合は、還元雰囲気中( $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ , 1l/min)において1300℃で4時間焼成する方法が好適である。また、 $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ で表される化合物を母体材料とし、賦活剤としてEuを添加し、共賦活剤としてNbまたはDyを添加する場合は、還元雰囲気中( $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ , 1l/min)において1300℃で4時間焼成する方法が好適である。

【0008】このような本発明の蓄光性蛍光体およびその製造方法によれば、市販の酸化物系蓄光性蛍光体に比べて、遥かに長時間の残光性と高輝度を有し、しかも可視光で励起させることが可能であり、かつ長期にわたり屋外での使用にも耐えうる耐光性を有する優れた蓄光性蛍光体を得ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の蓄光性蛍光体は、母体材料に賦活剤と共賦活剤とを添加して構成するが、母体材料は、 $\text{MAl}_4\text{O}_7$ で表される化合物(但し、MはMg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素)からなる材料のうちから選択する。それらを用いた場合の残光性および輝度が他の物質に比べて高いことがわかっているが、それらのうちでも $\text{SrAl}_4\text{O}_7$ または $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ が特に適している。

【0010】また、上記の母体材料に、賦活剤および共賦活剤を添加すると、残光性と輝度を飛躍的に向上させることができる。賦活剤および共賦活剤をドーブするためには、賦活剤および共賦活剤となる材料を酸化物または炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩の形で母体材料とよく混合した後、還元雰囲気中において、800~1700℃の高温で30分間以上焼成することによって達成される。また、ホウ酸または酸化ホウ素などのフラックスを0.1mol%以上20mol%以下添加することによって、残光性および輝度を向上させることができる。

【0011】賦活剤となる材料としてはEuを用い、共賦活剤となる材料としては、Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ta, W, Biの遷移金属、および、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの希土類のうちの1種類またはそれ以上の元素を用いることができるが、母体材料の組成によって最適共賦活剤は異なる。例えば、母体材料が $\text{SrAl}_4\text{O}_7$

7:Euの場合には共賦活剤としてDyが有効であり、 $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ :Euの場合にはNdまたはDyが適している。

【0012】賦活剤および共賦活剤となる材料の添加量は、Mで表す金属元素に対して0.0001~20mol%の範囲で選ぶことができる。それが、0.0001mol%に満たない場合には、残光性および輝度が不十分であり、一方、20mol%以上となると母体材料の結晶構造が維持できなくなり、残光性および輝度が低下して実用に適さない。

【0013】なお、本発明においては、 $\text{MAl}_4\text{O}_7$ で表される母体材料において、Mに相当する金属元素が、Mg, Ca, Sr, Baから選択される少なくとも1つ以上のいずれの金属元素であっても、賦活剤としてEuを、共賦活剤としては、前記各種の遷移金属および各種の希土類のうちの少なくとも1つ以上の元素を任意に選択して添加することができ、あるいは、共賦活剤として、前記各種の遷移金属および/または各種の希土類のうちで任意に限定された範囲内での少なくとも1つ以上の元素を、任意に選択して添加することができる。

【0014】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。本発明に係わる蓄光性蛍光体の残光性および輝度、励起スペクトルを調べるために、粉末試料を調製した。供試粉末試料は、母体材料である $\text{SrAl}_4\text{O}_7$ に賦活剤となる0.7mol%のEuと、共賦活剤となる0.3mol%のDyを添加し、それを還元雰囲気( $\text{Ar}+\text{H}_2$ , 5%)中、1300℃で4時間焼成した後、粉碎し、蓄光性蛍光体粉末としたものである。

【0015】図1には、上記の粉末試料の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す。図から励起スペクトルのピーク波長が427nmであり、可視光によって励起されることが明らかである。この $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :Eu, Dy蛍光体の残光性を、市販品のアルミン酸塩化合物蓄光性蛍光体(根本特殊化学(株)製:品名N夜光(ルミノーバ))の残光性と比較して測定した結果を、図2に示す。残光特性の測定は、蛍光体粉末1.00gに紫外線(波長:365nm)を10分間照射し、その後、残光を光電子倍增管を用いて測定したものである。図2から明らかなように、供試粉末試料である $\text{SrAl}_4\text{O}_7$ :Eu, Dy蛍光体の輝度は市販品より高く、その減衰も緩やかである。

【0016】さらに、この $\text{SrAl}_4\text{O}_7$ :Eu, Dy蛍光体を光刺激した際の室温から250℃までの熱発光特性(グローカーブ)を調べた結果を図3に示す。この図から、本蛍光体の熱発光は、85℃と166℃のピークがあり、市販品の蓄光性蛍光体より発光量が多く、ピークが高温側にもあることがわかる。このことから、 $\text{SrAl}_4\text{O}_7$ :Eu, Dy蛍光体は高い輝度を有し、深い捕獲準位が残光の時定数を大きくし、長時間にわたる

蓄光性に寄与していると考えられる。

【0017】

【発明の効果】以上に詳述したように、本発明によれば、可視光で励起され、輝度が高く、超残光性を示す新しい蓄光性蛍光体、およびその製造方法を得ることができる。また、輝度が増加したことによって、全く新しい蛍光体としての利用の可能性など、広い応用が期待できる。

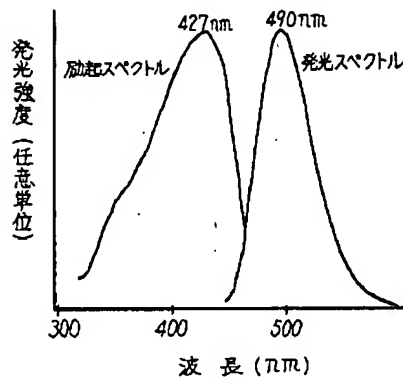
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる試料 ( $\text{SrAl}_4\text{O}_7 : \text{Eu}, \text{Dy}$ ) の励起スペクトルと発光スペクトルを示すグラフである。

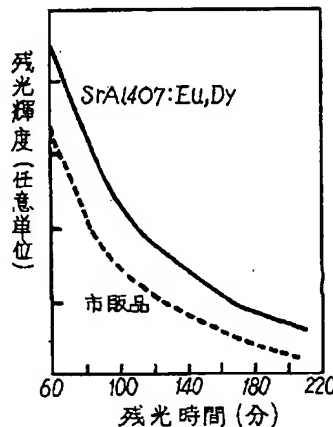
【図2】本発明に係わる試料 ( $\text{SrAl}_4\text{O}_7 : \text{Eu}, \text{Dy}$ ) と市販品蓄光性蛍光体の残光特性を示すグラフである。

【図3】本発明に係わる試料 ( $\text{SrAl}_4\text{O}_7 : \text{Eu}, \text{Dy}$ ) と市販品蓄光性蛍光体の熱発光特性（グローカーブ）を示すグラフである。

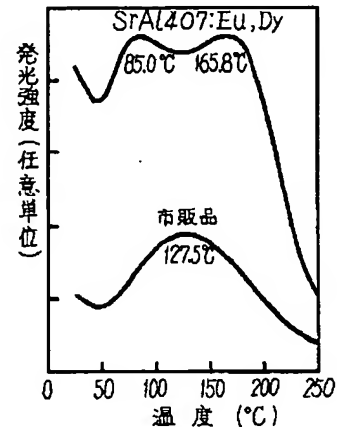
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 野中 一洋

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工  
業技術院九州工業技術研究所内

(72)発明者 渡辺 忠彦

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工  
業技術院九州工業技術研究所内

(72)発明者 山田 則行

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工  
業技術院九州工業技術研究所内

Fターム(参考) 4H001 CA04 XA08 XA12 XA13 XA20  
XA38 XA56 YA22 YA23 YA24  
YA25 YA26 YA27 YA28 YA29  
YA30 YA40 YA41 YA42 YA57  
YA58 YA59 YA60 YA62 YA63  
YA64 YA65 YA66 YA67 YA68  
YA69 YA70 YA71 YA73 YA74  
YA83